

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002705

International filing date: 21 February 2005 (21.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-105581
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月31日
Date of Application:

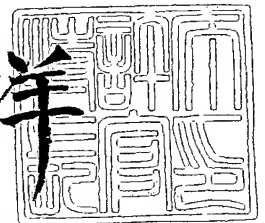
出願番号 特願2004-105581
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2004-105581]

出願人 出光興産株式会社
Applicant(s):

2005年 3月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2005-3028954

【書類名】 特許願
【整理番号】 IDM-0028
【提出日】 平成16年 3月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02F 1/1335
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興産株式会社 中央研究所内
 【氏名】 井上 一吉
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興産株式会社 中央研究所内
 【氏名】 松原 雅人
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 出光興産株式会社 中央研究所内
 【氏名】 筈井 重和
【特許出願人】
 【識別番号】 000183646
 【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100109014
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊藤 充
 【電話番号】 03-5366-2677
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 067081
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

酸化インジウムと酸化セリウムからなるスパッタリングターゲットにおいて、
X線回折により結晶ピークを観察した場合、酸化インジウム及び酸化セリウムに由来するピークの存在が観察され、

且つ、E P M A 測定を行った場合、酸化インジウム中に分散した酸化セリウム粒子の直径が、 $5\mu\text{m}$ 以下であると測定されることを特徴とするスパッタリングターゲット。

【請求項 2】

E P M A 測定を行った場合に、酸化インジウム中に分散した酸化セリウム粒子であって、その直径が $1\mu\text{m}$ 以上である前記酸化セリウムの粒子の存在が観察されることを特徴とする請求項 1 記載のスパッタリングターゲット。

【請求項 3】

酸化インジウムと酸化セリウムからなるスパッタリングターゲットにおいて、 $[\text{Ce}] / ([\text{In}] + [\text{Ce}]) = 0.005 \sim 0.15$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のスパッタリングターゲット。ここで、 $[\text{Ce}]$ は単位重量・単位質量あたりのセリウムの原子の数を表し、 $[\text{In}]$ は単位重量・単位質量あたりのインジウムの原子の数を表す。

【請求項 4】

酸化インジウムと酸化セリウムからなるスパッタリングターゲットにおいて、密度が 6.6 以上であり、且つバルク抵抗が $1\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のスパッタリングターゲット。

【請求項 5】

酸化インジウムと酸化セリウムからなるスパッタリングターゲットにおいて、酸化セリウムの原子価が、 $+3$ 価である酸化セリウムを含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のスパッタリングターゲット

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載のスパッタリングターゲットを用いてスパッタ法により成膜した透明導電膜であって、比抵抗が $600\mu\Omega\text{cm}$ 未満であることを特徴とする透明導電膜。

【請求項 7】

$200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱することによって結晶化したことを特徴とする請求項 6 記載の透明導電膜。

【請求項 8】

Ag/AgCl に対する標準電極電位が、 0.6V 以下であることを特徴とする請求項 6～7 のいずれかに記載の透明導電膜。

【請求項 9】

請求項 1～5 のいずれかに記載のスパッタリングターゲットを用いて透明導電膜を製造する方法であって、

請求項 1～5 のいずれかに記載のスパッタリングターゲットを用いてスパッタ法により透明導電膜を成膜するステップと、

成膜した前記透明導電膜を $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱することによって結晶化するステップと、

を含むことを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】酸化インジウム-酸化セリウム系スパッタリングターゲット及び透明導電膜及び透明導電膜の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶駆動用の電極基板、EL用の電極基板等を製造するためのスパッタリングターゲットに関するものである。また、そのスパッタリングターゲットを用いて作成した透明導電膜、及び、そのスパッタリングターゲットを用いた透明導電膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

技術背景

従来より、透明導電膜用スパッタリングターゲットとして、Snをドーピングした材料が検討されている。特に、ITO（インジウム・スズ酸化物）は、広く用いられている。

【0003】

しかしながら、ITOは比抵抗を下げるためには、結晶化させる必要がある。そのため、高温で成膜するか、又は、成膜後に所定の熱処理を実行する必要がある。

結晶化したITO膜のエッチング加工には、強酸である王水（硝酸・塩酸の混合液）が用いられているが、強酸を使用することによる不具合の発生が問題に成ることがあった。すなわち、TFT（薄膜トランジスタ：Thin Film Transistor）などの構成を使用する液晶表示装置では、ゲート線、ソース・ドレイン線（又は電極）に金属細線を使用することがあり、王水によるITO膜のエッチング時に、これら配線材料が断線したり、線細りが発生したりする問題が生じる場合がある。

【0004】

そこで、成膜時に、スパッタガス中に水素や水を存在させることにより、非晶質ITOを成膜し、この非晶質のITOを弱酸でエッチングする方法が提案されている。しかしながら、ITO自身は結晶性であるため、エッチング残渣を発生してしまう問題があった。また、成膜時に、スパッタガス中に水素又は水を散在させるとITOスパッタリングターゲット上に、ノジュールと呼ばれる突起が発生し、異常放電の原因となる場合もあった。

【0005】

Ceを添加する従来例

一方で、Sn以外の添加金属として、Ceを添加するスパッタリングターゲットや導電材料、透明導電膜に関する特許として、後述する特許文献1～特許文献2が開示されている。例えば、特許文献1によればCeを添加することにより、より低抵抗の透明導電膜が得られるとされている。

【0006】

しかしながら、開示されているこれら特許文献1～特許文献6では、ノジュールの発生しないターゲットを得ることは困難であった。

【0007】

半透過半反射型液晶

また一方、従来から半透過半反射型液晶が、以下に示す理由により鋭意研究開発されている。

【0008】

- (1) 半透過半反射であるため、屋外、屋内を問わず明るい表示が得られる。
- (2) 明るい場所を使用する場合、反射型として使用できるので消費電力をセーブできる。
- (3) 低消費電力特性に優れているため、携帯用ディスプレイに好適である。
- (4) フルカラー化も容易である。

しかしながら、半透過半反射型液晶では、液晶駆動用の電極部において、反射電極と透過電極を同一画素内に設置する必要があり製造工程が複雑となり、以下のような問題点が

指摘されている。

【0009】

- ・歩留まりの低下
- ・コストの上昇
- ・透過モードと反射モードでの見え方が異なるために見にくい

そこで、後述する特許文献7や特許文献8においては、銀反射膜を形成後、保護層で覆い、その上に液晶駆動用の透明電極を設けた構造が採用されており、銀反射層と液晶駆動用の透明電極が互い違いに配置されることにより、半透過半反射液晶駆動電極が形成されている。

【0010】

特許文献7や8によれば、上記保護層の加熱処理によって、その下の銀反射膜の反射率低下を防止できると記載されている。

【0011】

また、後述する特許文献9には、半透過反射膜を形成し、さらに補助的な反射機能を持つSi薄膜などを設置している。この特許文献9によれば、補助的な薄膜によって、表示装置の色調を好みの色調に調整することができると記載されている。

【0012】

【特許文献1】特開平3-43911号公報、「透明導電膜」

【特許文献2】特開平7-54133号公報、「スパッタリング用ITOターゲット」

」

【特許文献3】特開平8-260134号公報、「スパッタリングターゲット」

【特許文献4】特開平9-176841号公報、「スパッタリングターゲット」

【特許文献5】特開2001-11613号公報、「酸化亜鉛を含むスパッタリングターゲットの製造方法」

【特許文献6】特開2003-105532、「スパッタリングターゲット及びその製造法」

【特許文献7】特開2002-49034号公報

【特許文献8】特開2002-49033号公報

【特許文献9】特開2001-305529号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

しかしながら、上記の特許文献によれば、透過電極部分と反射電極部分を別々にエッチングする必要がある。すなわち、それぞれの層に対して成膜とエッチングを行う必要がある。換言すれば、「成膜 - フォトリソグラフィによるエッチング - 成膜 - フォトリソグラフィによるエッチング」のように処理を繰り返すことになる。

【0014】

さて、透明電極と反射電極は共に同一画素の電極であるため、当然電氣的に接続されている。したがって、上記処理の際、これら電極層（透明電極及び反射電極）をエッチングする際に使用する現像液やエッチャント・剥離剤により電池反応が発生し、局所的に反射電極が腐食される場合がある。すなわち、エッチャント等を電池の電解液となり、透明電極と反射電極とが電池の2つの電極を構成してしまうのである。

【0015】

また、透明電極の上に反射電極を具備する構成を採用する場合は、反射電極をエッチングする際に、その下の透明電極にダメージを与えるおそれがあった。特に、一般的に使用されている透明電極としては、ITO（インジウムスズ酸化物：Indium Tin Oxide）が挙げられるが、このITOはアルミニウムと接触している場合、電池反応を起こしやすいという問題があった。その結果、アルミニウムで反射電極を構成する場合には、この電池反応が生じやすかった。

また、結晶質のITOは王水や塩酸などの強酸でないとエッチングできず、例えばこれ

ら電極に接続する T F T の配線材料等を腐食してしまうという問題もある。

【0016】

一方、非晶質の I T O では、以下のような問題が知られている。

【0017】

- ・下地基板との密着性の低下が見られる。
- ・例えば T F T 配線材料との接触抵抗の増大がもたらされる。
- ・エッチング時に残渣を発生する。
- ・電極間のショート。
- ・液晶駆動の際の駆動不良等のトラブルの発生。

また、A l エッチャント（燐酸、酢酸、硝酸の混合酸）中で測定した I T O の薄膜の A g / A g C l 電極に対する標準電極電位は 0. 8 0 V である。同様に、A l 及び A l - N d の A g / A g C l 電極に対する標準電極電位は、それぞれ - 0. 4 1 V、- 0. 5 4 V である。この結果、A l と I T O が電氣的に接触した状態で、電解質である A l エッチャント中に存在する場合、電池反応により A l が溶解する現象が生じていた。その結果、A l 配線が断線したり、「線細り」を生じる場合があった。一方、非晶質系の材料として I Z O（インジウム-亜鉛酸化物：「I Z O」は登録商標）が考案されているが、この材料は、アルニウムミのエッチャントでも溶解する性質があるので透明電極上に反射電極を具備する構成を採用する場合には、使用が困難であった。

【0018】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、弱酸（有機酸など）によるエッチングにより残渣等の発生がない透明電極を構成する透明導電膜を提供すること、及びその透明導電膜を作製するためのスパッタリングターゲットを提供することである。

【0019】

また、本発明の他の目的は、透明電極の上部の反射電極をエッチングする際に、当該反射電極のエッチャントに対して耐性がある透明電極を構成する透明導電膜を提供すること、及び、その透明導電膜を作製するためのスパッタリングターゲットを提供することである。

【0020】

また、本発明の他の目的は、透明電極の上部の反射電極をエッチングする際に、当該反射電極と電氣的に接続していることによる電池反応を抑制することができる前記透明電極を構成する透明導電膜を提供すること、及び、その透明導電膜を作製するためのスパッタリングターゲットを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0021】

(1) 本発明は、上記課題を解決するために、酸化インジウムと酸化セリウムからなるスパッタリングターゲットにおいて、X線回折により結晶ピークを観察した場合、酸化インジウム及び酸化セリウムに由来するピークの存在が観察され、且つ E P M A 測定を行った場合、酸化インジウム中に分散した酸化セリウム粒子の直径が、5 μ m 以下であると測定されることを特徴とするスパッタリングターゲットである。

【0022】

ターゲット中に酸化セリウムを単体で添加したスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングすることによって、成膜基板温度が、R. T.（室温）～200℃の場合に、非晶質の膜を成膜することができる。

なお、この非晶質の膜は、後述するように、その成膜後に、200℃以上の温度で熱処理をすることによって、結晶化することができるのである。

【0023】

なお、本発明において、酸化セリウムに由来するピークがない場合や、E P M A（電子線マイクロアナライザ：Electron Probe Micro Analyzer）で測定した酸化セリウムの粒径が5 μ m超の場合には、以下のような現象が観察される。

【0024】

- ・異常放電の発生
- ・透明導電膜中に成膜時に結晶質粒子が存在してしまうことによって、エッチング加工時に残渣を生じる
- ・200℃以上の加熱処理によっても結晶化しない（これに関しては後に再び詳述する）

(2) また、本発明は、EPMA測定を行った場合に、酸化インジウム中に分散した酸化セリウム粒子であって、その直径が1 μm以上である前記酸化セリウムの粒子の存在が観察されることを特徴とする上記(1)のスパッタリングターゲットである。

【0025】

上記(1)の発明においては、EPMA測定による酸化セリウムの粒径は上述したように5 μm以下であるが、より好ましくは1～3 μmである。しかし、完全分散状態(1 μm以下の酸化セリウムしか存在しない場合)では、酸化インジウムの異常成長が生じる場合がある。また、この完全分散状態は、異常放電の原因ともなる場合もある。さらに、この完全分散状態は、スパッタリングによる成膜をした後その薄膜をエッチングした際にエッチング残渣を発生してしまう原因となる場合もある。そのため、本発明は、少なくとも粒径が1 μm以上である粒子が存在することを特徴とするものである。

【0026】

(3) また、本発明は、酸化インジウムと酸化セリウムからなるスパッタリングターゲットにおいて、 $[Ce] / ([In] + [Ce]) = 0.005 \sim 0.15$ であることを特徴とする上記(1)又は(2)のスパッタリングターゲットである。

このように、本発明においては、酸化セリウムの組成は、 $[Ce] / ([In] + [Ce]) = 0.005 \sim 0.15$ となる範囲の組成を採用している。ここで[Ce]とは、単位重量・単位体積あたりのセリウム原子の数を表し、[In]とは、単位重量・単位体積あたりのインジウム原子の数を表す。すなわち、 $[Ce] / ([In] + [Ce])$ は、スパッタリングターゲット中のセリウム原子の原子組成比率を表す。

【0027】

この式の値は、上述したように本発明では、0.005～0.15となる範囲中の数である。そして、この値は好ましくは、0.01～0.1であり、より好ましくは0.01～0.05である。

【0028】

この式の値が0.005以下では、完全分散状態になり、酸化インジウムの異常成長が生じるおそれがある。つまり、この完全分散状態は、異常放電の原因となる場合もある。また、150℃以下の基板温度において成膜した場合に成膜直後に結晶化が進行することがある。この結晶化が進行すると、エッチングをした場合のエッチング残渣を引き起こす原因となる場合もある。

また、この式の値が0.15超では、酸化セリウムの粒径が5 μm超になり、異常放電が発生してしまう場合があるし、さらに、200℃で加熱しても結晶化が行われない場合もある。

【0029】

(4) また、本発明は、酸化インジウムと酸化セリウムからなるスパッタリングターゲットにおいて、密度が6.6以上であり、且つバルク抵抗が1 mΩ cm以下であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれかのスパッタリングターゲットである。

【0030】

このように、スパッタリングターゲットの密度は、6.6 g/cc以上が好適である。より好ましくは、6.7 g/cc以上であり、さらにより好ましくは6.8 g/cc以上である。また、バルク抵抗は、上述したように本発明では1 mΩ cm以下であるが、より好ましくは0.9 mΩ cm以下である。

さて、スパッタリングターゲットの密度が6.6 g/cc未満では、バルク抵抗も1 mΩ cm超になり、異常放電が発生する場合がある。そして、バルク抵抗が、1 mΩ cm超の場合でも同様に異常放電が発生する場合があったのである。

【0031】

(5) また、本発明は、酸化インジウムと酸化セリウムからなるスパッタリングターゲットにおいて、セリウムの原子価が、+3 価である酸化セリウムを含むことを特徴とする上記 (1) から (5) にいずれかのスパッタリングターゲットである。

【0032】

このように、セリウムの原子価を +3 とすることにより、ターゲット中のセリウム原子の分散性を制御することが可能となる。したがって、スパッタリングターゲットのバルク抵抗も $1 \mu\Omega\text{cm}$ 以下となる。この結果、異常放電の発生しにくいスパッタリングターゲットとなり、工業的に有用に使用することができるようになる。

【0033】

また、3 価のセリウムの存在率は 0.01 から 0.6 が好ましい。より好ましくは 0.01 から 0.4、より一層好ましくは 0.05 から 0.4 である。3 価のセリウムの存在率が 0.01 未満では、セリウム原子の分散性を制御することが困難な場合があり、一方、0.6 超では、分散異常を起こす場合があり、これはスパッタリング中の異常放電の原因となる可能性がある。

【0034】

(6) また、本発明は、上記 (1) から (5) に記載のスパッタリングターゲットを用いてスパッタ法により成膜した透明導電膜であって、比抵抗が $600 \mu\Omega\text{cm}$ 未満であることを特徴とする透明導電膜である。

【0035】

特に、上記 (5) のスパッタリングターゲットを用いた場合は、薄膜中にもセリウムの +3 価を含むことにより、分散性が改善され、導電性の向上 (比抵抗の減少) が実現可能である。すなわち、低い抵抗の透明導電膜が得られる。この +3 価のセリウムの検出方法は、XPS (X 線光電子分光法: X-ray Photoelectron Spectroscopy) や、高輝度放射光などを利用した検出方法を利用することができる。

【0036】

(7) また、本発明は、 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱することによって結晶化したことを特徴とする上記 (6) 記載の透明導電膜である。

上記 (6) の透明導電膜は、成膜時及び成膜後においては、非晶質であるが、これを加熱することによって結晶化することができる。

成膜時及び成膜後に非晶質であることは、例えば、X 線回折によって知ることが好適である。

【0037】

成膜温度

上記 (1) - (5) のスパッタリングターゲットを用いて成膜した場合、成膜温度が室温から 200°C 未満のときは、X 線回折の結果から判断すると、非晶質の透明導電膜が得られる。また、成膜温度が室温以下の場合は、冷却に費用が掛かるため事実上無意味である。また、成膜温度が 200°C 以上の場合は、結晶化する場合があり、その結果エッチング時に残渣が発生するおそれがある。

【0038】

成膜温度範囲は、好ましくは 50°C から 180°C 未満の範囲、より好ましくは 100°C から 180°C の範囲である。このような温度範囲で成膜することによって、成膜した透明導電膜は、その後の $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲の加熱により結晶化する。

【0039】

成膜後の加熱

上述したように、本発明においては、成膜後に $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱することによって結晶化することを特徴とする。

この際、加熱温度が 200°C 未満の場合は、結晶速度 (結晶化していく速度) が遅い場合があり、結晶化の処理時間が過大になってしまう場合がある。

【0040】

一方、加熱温度が250℃以上では、加熱に要するコストが増大するおそれがある。さらに、TFT基板などの下地に影響を与える可能性がある。

このように、本発明では、加熱によって透明導電膜を結晶化した。この結晶化によって、蔭酸水溶液や燐酸・酢酸・硝酸の混酸、硝酸セリウムアンモニウムを含むエッチャント液などに対する耐性を、この透明導電膜に持たせることができる。

【0041】

このような耐性を持たせることは、透明導電膜上に形成されるAl、Agなどの反射膜や、TFTアレイにおけるソース・ドレイン配線であるAlや、Cr、Mo、Agなどの配線のエッチャントに対する耐性があることを意味する。したがって、これら反射膜や配線を形成する際にも本発明の透明導電膜はダメージを受けることがなく、これら反射膜等を製造する上で有用となる。

【0042】

なお、本発明における加熱処理の温度範囲は、好ましくは210℃から250℃の温度範囲、より好ましくは220℃から240℃の温度範囲である。

【0043】

(8) また、本発明は、Ag/AgClに対する標準電極電位が、0.6V以下であることを特徴とする上記(6)～(7)のいずれかの透明導電膜である。

【0044】

このように、本発明によれば、標準電極電位が低いので、電氣的に接合された、反射膜としてのAlや、TFTアレイに使用されるAl、Mo、Cr配線又は電極にダメージを与えずに、この透明導電膜をエッチングすることができる。

【0045】

なお、標準電極電位が、0.6V超の場合は、電池反応が起こりやすく、またそこに発生する局所的な電圧も大きくなることから、反射膜としてのAlに大きなダメージを与える場合が多い。また、液晶等の駆動素子としてTFTアレイが設けられる場合は、そのTFTアレイに使用されるAl、Mo、Cr配線又は電極に大きなダメージを与える場合が多い。これらの結果、反射膜・配線の劣化や配線の断線、線細り、反射率の低下などの問題を起こす可能性が高くなってしまう。

【0046】

(9) また、本発明は、上記(1)～(5)のいずれかに記載のスパッタリングターゲットを用いて透明導電膜を製造する方法であって、上記いずれかのスパッタリングターゲットを用いてスパッタ法により透明導電膜を成膜するステップと、成膜した前記透明導電膜を200℃～250℃の温度範囲で加熱することによって結晶化するステップと、を含むことを特徴とする透明導電膜の製造方法である。

成膜後に、加熱することによって結晶化する動作については既に説明したとおりである。このような構成によって、上で説明した透明導電膜を得ることが可能である。

【発明の効果】

【0047】

以上述べたように、本発明によれば、弱酸（有機酸など）によるエッチングにより残渣等の発生がない透明電極を構成する透明導電膜が得られる。また、そのような透明導電膜を作製するためのスパッタリングターゲットが得られる。

【0048】

また、本発明によれば、透明電極の上部の反射電極をエッチングする際に、当該反射電極のエッチャントに対して耐性がある透明電極を構成する透明導電膜が得られる。また、そのような透明導電膜を作製するためのスパッタリングターゲットが得られる。

【0049】

また、本発明によれば、透明電極の上部の反射電極をエッチングする際に、当該反射電極と電氣的に接続していることによる電池反応を抑制することができる前記透明電極を構成する透明導電膜が得られる。そのような透明導電膜を作製するためのスパッタリングターゲットが得られる。

【0050】

さらに、上記透明導電膜を作成することができる透明導電膜の作成方法が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0051】

以下、本実施の形態の好適な実施例について説明する。

【実施例1】

【0052】

平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の In_2O_3 粉末、及び平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の CeO_2 粉末を、セリウム／インジウム原子数比が0.012の割合となるように調合して、樹脂製ポットに入れ、さらに純水を加えて、硬質 ZrO_2 ボールミルを用いた湿式ボールミル混合を行った。混合時間は20時間とした。

【0053】

混合の結果、得られた混合スラリーを取り出し、濾過、乾燥及び造粒を行った。このようにして得られた造粒物を、 294MPa ($3\text{t}/\text{cm}^2$) の圧力を加えて冷間静水圧プレスで成形した。

【0054】

次に、成形体を以下のように焼結した。

まず、焼結炉内に、炉内容積 0.1m^3 当たり $5\text{L}/\text{min}$ の割合で酸素を導入している雰囲気を作る。この雰囲気下において 1450°C で8時間焼結した。この際、 1000°C までを $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $1000\sim 1450^\circ\text{C}$ を $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した。その後、酸素導入を止め、 $1450^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ を $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温した。そして、炉内容積 0.1m^3 当たり $10\text{L}/\text{min}$ の割合でアルゴンガスを導入する雰囲気中で、 1300°C を3時間保持した後、放冷した。これにより、バルク抵抗 $0.95\text{m}\Omega\text{cm}$ 、密度 $6.6\text{g}/\text{cc}$ 以上のセリウム含有 In_2O_3 焼結体を得られた。この焼結体のスパッタ面をカップ砥石で磨き、直径 100mm 、厚み 5mm に加工し、インジウム系合金を用いてバッキングプレート貼り合わせて、焼結体ターゲットを作製した。

【0055】

本実施例において重要な事項は、セリウムが、スパッタリングターゲット中に分散していることである。特に、酸化インジウムのインジウムサイトにセリウムの一部が置換固溶しており、さらにセリウムの他の一部が単体の酸化セリウムでいることが好ましい。

【0056】

すなわち、前記セリウムがスパッタリングターゲット内に含まれる形態は、セリウム原子が酸化インジウムのサイトに置換固溶した部分と、単体の酸化セリウムとして存在する部分と、の2種の形態が存在する。このような酸化セリウムの存在は、X線回折で確認できる。なお、単体で存在する酸化セリウムの粒子の大きさは、EPMA（電子線マイクロアナライザ：Electron Probe Micro Analyzer）にて確認することができる。このように分散している結晶粒子の直径は、 $2.8\mu\text{m}$ であった。この直径は画像処理により求めた。

【0057】

このように、酸化セリウムの存在は、X線回折で確認できることは、すなわち、酸化セリウムに由来するピークが観察されることである。また、本実施例のスパッタリングターゲットは、酸化インジウムを含んでいるので、当然のことながら、X線回折では酸化インジウムに由来するピークが観察される。したがって、本実施例のスパッタリングターゲットは、X線解析によって酸化インジウム及び酸化セリウムに由来するピークが観察される。

【0058】

本実施例と異なり、セリウム原子が酸化インジウムのインジウムサイトに全部置換固溶している場合には、酸化インジウム焼結体中の酸化インジウム自体の結晶粒径が異常成長（ $5\mu\text{m}$ 超）する場合があります、スパッタリングにおいて放電が不安定となり、得られる透明導電性薄膜を安定に製造することが難しくなる場合がある。

【0059】

さて、本実施例では、得られたスパッタリングターゲットをDCマグネトロンスパッタリング装置の内部に収容し、これを用いて、150℃の温度に維持されたガラス基板上に、厚さ70nmの透明薄膜を成膜した。こうして得られた薄膜付きガラス基板の波長550nmの光に対する光透過率を測定したところ、得られた光透過率は91%であった。また、薄膜の比抵抗は、 $360\mu\Omega\text{cm}$ であった。この薄膜のAg/AgCl標準電極に対する電位を測定したところ、0.38Vであった。さらに、X線回折を行ったところピークは観察されず非晶質であることが確認された。

【0060】

この基板を、230℃で30分間熱処理した後にX線解析を行ったところ、インジウムに由来するピークのみが観察され、結晶化していることが確認できた。また、この結晶性薄膜の標準電極電位は0.36Vであり、さらにその比抵抗は $220\mu\Omega\text{cm}$ であった。

また、この基板のXPS測定を行い、セリウム原子の原子価を観察したところ+3価のセリウムが観察された。

【0061】

ピーク分離処理及び面積比から求めた+3価のセリウムの存在率すなわち、 $[\text{Ce}^{+3}] / ([\text{Ce}^{+3}] + [\text{Ce}^{+4}]) = 0.15$ であった。ここで、 $[\text{Ce}^{+3}]$ は+資料中の単位体積・単位質量あたりの3価のセリウム原子の数を表し、 $[\text{Ce}^{+4}]$ は同様の+4価のセリウム原子の数を表す。

【0062】

次に、同じDCマグネトロンスパッタリング装置に同様にガラス基板を設置し、厚み60nmの透明導電膜を成膜した。このようにして得られた薄膜付きガラス基板に、フォトエッチング法によりパターンニングを施した。この際、3種類のエッチング液に用いてパターンニングを行ってみた。この3種類のエッチング液は、蔞酸(3.4wt%)水溶液、蔞酸・酢酸・硝酸の混酸、硝酸セリウムアンモニウム塩を含む水溶液、のいずれのエッチング液を用いた場合も残渣の発生は見られなかった。

【0063】

得られたパターンニングされた電極(透明電極)を有するガラス基板を230℃で30分間熱処理した後、このガラス基板上に、Alを膜厚300nmで成膜した。このAl膜に対して、パターンの異なるフォトマスクによるパターンニングを行った。パターンニング後、エッチング液を用いてエッチング(すなわちフォトエッチング)を行った。このフォトエッチングにおけるエッチング液は、蔞酸・酢酸・硝酸の混酸を使用した。エッチング後、透明電極部分を電子顕微鏡で観察したが、ダメージは受けていなかった。また、上記パターンニングによって作成されたAl電極にもピンホールや、線細り、断線等は観察されなかった。

【0064】

なお、本実施例1の内容が、他の実施例及び他の比較例と共に図1に示されている。

【実施例2】

【0065】

本実施例2においては、単位体積、単位質量あたりのセリウムとインジウムの原子の数の比((セリウム原子の数)/(インジウム原子の数))が0.035の割合となるように調合したこと以外は、上記実施例1と同様の処理・操作を行った。

【0066】

この処理の結果、バルク抵抗 $0.84\text{m}\Omega\text{cm}$ であって、密度が 6.8g/cc 以上の値であるセリウムを含有する In_2O_3 焼結体が得られた。焼結体中に酸化セリウムが存在することは、X線回折で確認できた。また、単体で存在する酸化セリウムの粒子の大きさは、EPMAにて確認することができる。このように分散して含まれていることによって、結晶粒子の直径は、 $2.4\mu\text{m}$ であった。この直径は、画像処理により求めた。このようなスパッタリングターゲットを用いて、厚さ70nmの透明薄膜を成膜した。

【0067】

こうして得られた薄膜付きガラス基板の波長 550 nm の光に対する光透過率を測定したところ、その光透過率は 90 % であった。また、薄膜の比抵抗は、 $330 \mu\Omega\text{cm}$ であった。この薄膜の Ag / AgCl 標準電極に対する電位を測定したところ、0.36 V であった。さらに、X線回折を測定した結果、ピークは観察されず非晶質であることが確認できた。この基板を、230℃で30分間熱処理した後のX線回折では、インジウムに由来するピークのみが観察され、結晶化していることが確認できた。

【0068】

また、この結晶性薄膜の標準電極電位は、0.35 V であり、比抵抗は、 $210 \mu\Omega\text{cm}$ であった。また、この基板の XPS 測定を行い、セリウム原子の原子価を観察したところ +3 価のセリウムが観察された。また、この +3 価のセリウムの存在率は、0.24 であった。

【0069】

次に、上述のスパッタリング装置に再びガラス基板を設置し、厚み 60 nm の透明導電膜を成膜した。こうして得られた薄膜付きガラス基板に、フォトリソ法によりパターンニングを施した。エッチング液としては、蔞酸 (3.4 wt %) 水溶液、蔞酸・酢酸・硝酸の混酸、硝酸セリウムアンモニウム塩を含む水溶液、の3種類を用いた。いずれの液を用いた場合も、残渣の発生は見られなかった。

【0070】

このようにして得られたパターンニングされた電極を有するガラス基板を 230℃で30分間熱処理した後、この基板上に、Al を膜厚 300 nm で成膜した。この Al 膜は、実際の電極基板では、透明電極上の反射電極に相当するものである。

【0071】

この Al 膜を、パターンの異なるフォトリソマスクを用いてパターンニングを行った後、エッチング (すなわち、フォトリソ) を行った。このエッチング液としては、蔞酸・酢酸・硝酸の混酸を用いた。

【0072】

その後、透明導電膜 (実際の電極基板では、透明電極とも呼ばれる) 部分を電子顕微鏡で観察したが、ダメージは受けていなかった。また、Al 膜 (実際の電極基板では、Al 電極、反射電極とも呼ばれる) にもピンホールや、線細り、断線等は観察されなかった。

なお、本実施例 2 の内容が、他の実施例及び他の比較例と共に図 1 に示されている。

【実施例 3】

【0073】

本実施例 3 においては、単位体積、単位質量あたりのセリウムとインジウムの原子の数の比 ((セリウム原子の数) / (インジウム原子の数)) が 0.07 の割合となるように調合したこと以外は、上記実施例 1 と同様の処理・操作を行った。

【0074】

この処理の結果、バルク抵抗 $0.82 \text{ m}\Omega\text{cm}$ であって、密度が 6.9 g/cc 以上の値であるセリウムを含有する In_2O_3 焼結体が得られた。焼結体中に酸化セリウムが存在することは、X線回折で確認できた。また、単体で存在する酸化セリウムの粒子の大きさは、EPMAにて確認することができる。このように分散して含まれていることによって、結晶粒子の直径は、 $4.8 \mu\text{m}$ であった。この直径は、画像処理により求めた。このようなスパッタリングターゲットを用いて、厚さ 70 nm の透明薄膜を成膜した。

【0075】

こうして得られた薄膜付きガラス基板の波長 550 nm の光に対する光透過率を測定したところ、その光透過率は 89 % であった。また、薄膜の比抵抗は、 $380 \mu\Omega\text{cm}$ であった。この薄膜の Ag / AgCl 標準電極に対する電位を測定したところ、0.37 V であった。さらに、X線回折を測定した結果、ピークは観察されず非晶質であることが確認できた。この基板を、230℃で30分間熱処理した後のX線回折では、インジウムに由来するピークのみが観察され、結晶化していることが確認できた。

【0076】

また、この結晶性薄膜の標準電極電位は、 0.38 V であり、比抵抗は、 $250\ \mu\Omega\text{ cm}$ であった。また、この基板のXPS測定を行い、セリウム原子の原子価を観察したところ+3価のセリウムが観察された。また、この+3価のセリウムの存在率は、 0.36 であった。

【0077】

次に、上述のスパッタリング装置に再びガラス基板を設置し、厚み 60 nm の透明導電膜を成膜した。こうして得られた薄膜付きガラス基板に、フォトエッチング法によりパターンニングを施した。エッチング液としては、蔞酸($3.4\text{ wt}\%$)水溶液、蔞酸・酢酸・硝酸の混酸、硝酸セリウムアンモニウム塩を含む水溶液、の3種類を用いた。いずれの液を用いた場合も、残渣の発生は見られなかった。

【0078】

このようにして得られたパターンニングされた電極を有するガラス基板を 230°C で30分間熱処理した後、この基板の上に、Alを膜厚 300 nm で成膜した。このAl膜は、実際の電極基板では、透明電極上の反射電極に相当するものである。

このAl膜を、パターン異なるフォトマスクを用いてパターンニングを行った後、エッチング(すなわち、フォトエッチング)を行った。このエッチング液としては、蔞酸・酢酸・硝酸の混酸を用いた。

【0079】

その後、透明導電膜(実際の電極基板では、透明電極とも呼ばれる)部分を電子顕微鏡で観察したが、ダメージは受けていなかった。また、Al膜(実際の電極基板では、Al電極、反射電極とも呼ばれる)にもピンホールや、線細り、断線等は観察されなかった。

【0080】

なお、本実施例3の内容が、上記各実施例及び後述する比較例と共に図1に示されている。

【0081】

『比較例1』

本比較例1においては、単位体積、単位質量あたりのセリウムとインジウムの原子の数の比((セリウム原子の数)/(インジウム原子の数))が 0.0005 の割合となるように調合したこと以外は、上記実施例1~3と同様の処理・操作を行った。

【0082】

この処理の結果、バルク抵抗 $10.5\text{ m}\Omega\text{ cm}$ であって、密度が 6.4 g/cc 以上の値であるセリウムを含有する In_2O_3 焼結体が得られた。焼結体中に酸化セリウムが存在することは、X線回折で確認できなかった。また、単体で存在する酸化セリウムの粒子の大きさは、EPMAにても確認することができなかった。つまり、結晶粒子の直径は求めることができなかった。このようなスパッタリングターゲットを用いて、厚さ 70 nm の透明薄膜を成膜した。

【0083】

こうして得られた薄膜付きガラス基板の波長 550 nm の光に対する光透過率を測定したところ、その光透過率は 89% であった。また、薄膜の比抵抗は、 $450\ \mu\Omega\text{ cm}$ であった。この薄膜の Ag/AgCl 標準電極に対する電位を測定したところ、 0.80 V であった。さらに、X線回折を測定した結果、小さなピークが観察され、微結晶質であった。この基板を、 230°C で30分間熱処理した後のX線回折では、インジウムに由来するピークのみが観察され、結晶化していることが確認できた。

【0084】

また、この結晶性薄膜の標準電極電位は、 0.86 V であり、比抵抗は、 $870\ \mu\Omega\text{ cm}$ であった。また、この基板のXPS測定を行い、セリウム原子の原子価を観察したところ+3価のセリウムは観察されなかった。

【0085】

次に、上述のスパッタリング装置に再びガラス基板を設置し、厚み 60 nm の透明導電膜を成膜した。こうして得られた薄膜付きガラス基板に、フォトエッチング法によりパタ

ーニングを施した。エッチング液としては、砒酸（3.4 wt %）水溶液、燐酸・酢酸・硝酸の混酸、硝酸セリウムアンモニウム塩を含む水溶液、の3種類を用いた。いずれの液を用いた場合も、残渣の発生が見られた。

このようにして得られたパターンニングされた電極を有するガラス基板を230℃で30分間熱処理した後、この基板上に、A1を膜厚300 nmで成膜した。このA1膜は、実際の電極基板では、透明電極上の反射電極に相当するものである。

【0086】

このA1膜を、パターンの異なるフォトマスクを用いてパターンニングを行った後、エッチング（すなわち、フォトエッチング）を行った。このエッチング液としては、燐酸・酢酸・硝酸の混酸を用いた。

【0087】

その後、透明導電膜（実際の電極基板では、透明電極とも呼ばれる）部分を電子顕微鏡で観察したが、一部溶解しダメージを受けていることが判明した。また、A1膜（実際の電極基板では、A1電極、反射電極とも呼ばれる）には、一部にピンホールが観察され、所によって線細りや、断線が観察された。

なお、本比較例1の内容が、上記各実施例及び他の比較例と共に図1に示されている。

【0088】

『比較例2』

本比較例2においては、単位体積、単位質量あたりのセリウムとインジウムの原子の数の比（（セリウム原子の数）／（インジウム原子の数））が0.18の割合となるように調合したこと以外は、上記実施例1～3と同様の処理・操作を行った。

【0089】

この処理の結果、バルク抵抗8.35 mΩ cmであって、密度が7.0 g/cc以上の値であるセリウムを含有するIn₂O₃焼結体が得られた。焼結体中に酸化セリウムが存在することは、X線回折で確認できた。また、単体で存在する酸化セリウムの粒子の大きさは、EPMAにても確認することができたが、つまり、画像処理によって求めた結晶粒子の直径は判別が困難であり、連続相も確認できた。このようなスパッタリングターゲットを用いて、厚さ70 nmの透明薄膜を成膜した。

【0090】

こうして得られた薄膜付きガラス基板の波長550 nmの光に対する光透過率を測定したところ、その光透過率は87%であった。また、薄膜の比抵抗は、1250 μΩ cmであった。この薄膜のAg/AgCl標準電極に対する電位を測定したところ、0.7 Vであった。さらに、X線回折を測定した結果、ピークが観察されず、非晶質であった。この基板を、230℃で30分間熱処理した後のX線回折にも、インジウムに由来するピークは観察されず、結晶化していないことが確認できた。

【0091】

また、この非結晶性薄膜の標準電極電位は、0.76 Vであり、比抵抗は、1860 μΩ cmであった。また、この基板のXPS測定を行い、セリウム原子の原子価を観察したところ+3価のセリウムが観察されず、観察されたほとんどのセリウムは+4価のセリウムと判断された。

【0092】

次に、上述のスパッタリング装置に再びガラス基板を設置し、厚み60 nmの透明導電膜を成膜した。こうして得られた薄膜付きガラス基板に、フォトエッチング法によりパターンニングを施した。エッチング液としては、砒酸（3.4 wt %）水溶液、燐酸・酢酸・硝酸の混酸、硝酸セリウムアンモニウム塩を含む水溶液、の3種類を用いた。いずれの液を用いた場合も、残渣の発生は見られなかった。

【0093】

このようにして得られたパターンニングされた電極を有するガラス基板を230℃で30分間熱処理した後、この基板上に、A1を膜厚300 nmで成膜した。このA1膜は、実際の電極基板では、透明電極上の反射電極に相当するものである。

【0094】

このA1膜を、パターンの異なるフォトマスクを用いてパターニングを行った後、エッチング（すなわち、フォトエッチング）を行った。このエッチング液としては、燐酸・酢酸・硝酸の混酸を用いた。

【0095】

その後、透明導電膜（実際の電極基板では、透明電極とも呼ばれる）部分を電子顕微鏡で観察したが、ほぼ全域にわたり溶解しダメージを受けていることが判明した。また、A1膜（実際の電極基板では、A1電極、反射電極とも呼ばれる）には、一部にピンホールが観察され、所によって線細りや、断線・剥離が観察された。

なお、本比較例2の内容が、上記各実施例及び他の比較例と共に図1に示されている。

【0096】

『比較例3』

本比較例3においては、上記実施例1～3と異なり、セリウムの代わりにスズを用いている。さらに、本比較例3においては、単位体積、単位質量あたりのスズとインジウムの原子の数の比（（スズ原子の数）／（インジウム原子の数））が0.10の割合となるように調合したこと以外は、上記実施例1～3と同様の処理・操作を行った。

【0097】

この処理の結果、バルク抵抗0.35 mΩ cmであって、密度が6.8 g/cc以上の値であるスズを含有するIn₂O₃焼結体が得られた。焼結体中に酸化スズが存在することは、X線回折で確認できなかった。また、単体で存在する酸化スズの粒子の大きさは、EPMAにても確認することができず、均一に分散していると判断される。このようなスパッタリングターゲットを用いて、厚さ70 nmの透明薄膜を成膜した。

【0098】

こうして得られた薄膜付きガラス基板の波長550 nmの光に対する光透過率を測定したところ、その光透過率は90%であった。また、薄膜の比抵抗は、230 μΩ cmであった。この薄膜のAg/AgCl標準電極に対する電位を測定したところ、0.83 Vであった。さらに、X線回折を測定した結果、小さなピークが観察され、微結晶質であった。この基板を、230℃で30分間熱処理した後のX線回折では、インジウムに由来するピークが観察され、結晶化していることが確認できた。

【0099】

また、この結晶性薄膜の標準電極電位は、0.86 Vであり、比抵抗は、180 μΩ cmであった。

次に、上述のスパッタリング装置に再びガラス基板を設置し、厚み60 nmの透明導電膜を成膜した。こうして得られた薄膜付きガラス基板に、フォトエッチング法によりパターニングを施した。エッチング液としては、蔞酸（3.4 wt%）水溶液、燐酸・酢酸・硝酸の混酸、硝酸セリウムアンモニウム塩を含む水溶液、の3種類を用いた。いずれの液を用いた場合も、残渣の発生が見られた。

【0100】

このようにして得られたパターニングされた電極を有するガラス基板を230℃で30分間熱処理した後、この基板の上に、A1を膜厚300 nmで成膜した。このA1膜は、実際の電極基板では、透明電極上の反射電極に相当するものである。

【0101】

このA1膜を、パターンの異なるフォトマスクを用いてパターニングを行った後、エッチング（すなわち、フォトエッチング）を行った。このエッチング液としては、燐酸・酢酸・硝酸の混酸を用いた。

【0102】

その後、透明導電膜（実際の電極基板では、透明電極とも呼ばれる）部分を電子顕微鏡で観察したが、一部に透明性の低い部分があり、ダメージを受けていることが判明した。また、A1膜（実際の電極基板では、A1電極、反射電極とも呼ばれる）には、一部にピンホールが観察された。

【0103】

なお、本比較例 3 の内容が、上記各実施例及び他の比較例と共に図 1 に示されている。

【0104】

まとめ

以上説明したように、本実施の形態によれば、弱酸（有機酸など）によるエッチングにより残渣等の発生がない等の有用な性質を有する透明電極を構成する透明導電膜が得られる。本実施の形態は、種々の電極基板に利用することが可能である。液晶表示装置を構成する各種基板、特に半透過半反射型の液晶表示装置に用いる電極基板に応用することが好ましい。さらに、EL 表示装置等に用いられる電極基板に利用することも好ましい。その他、従来から知られている透明導電膜の種々の利用分野に本発明を利用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0105】

【図 1】 本実施例 1～3 及び比較例 1～3 のパラメータを表す表の図である。

【書類名】 図面

【図 1】

IDM-0028

図 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
(スパッタリングターゲット)						
$[Ce]/[In]$	0.012	0.035	0.07	0.0005	0.18	$\frac{0.10}{([Sn]/[In])}$
バルク抵抗 ($m\Omega cm$)	0.95	0.84	0.82	10.5	8.35	0.35
密度 (g/cm^3)	6.6	6.8	6.9	6.4	7.0	6.8
粒子直径 (μm)	2.8	2.4	4.8	----	----	----
(透明導電膜)						
光透過率 (%)	91	90	89	89	87	90
加熱前比抵抗 ($\mu\Omega cm$)	360	330	380	450	1250	230
加熱前標準電極電位 (V)	0.38	0.36	0.37	0.80	0.7	0.83
加熱後比抵抗 ($\mu\Omega cm$)	220	210	250	870	1860	180
加熱後標準電極電位 (V)	0.36	0.35	0.38	0.86	0.76	0.86
3価セリウム存在率	0.15	0.24	0.36	----	----	----

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 弱酸（有機酸など）によるエッチングにより残渣等の発生がない透明電極を構成する透明導電膜を提供する。また、その透明導電膜を作製するためのスパッタリングターゲットを提供する。

【解決手段】 酸化インジウムと酸化セリウムからなるスパッタリングターゲットにおいて、X線回折により結晶ピークを観察した場合、酸化インジウム及び酸化セリウムに由来するピークの存在が観察され、且つ、E P M A 測定を行った場合、酸化インジウム中に分散した酸化セリウム粒子の直径が、 $5\ \mu\text{m}$ 以下であると測定されることを特教とするスパッタリングターゲットである。このスパッタリングターゲットを用いてスパッタ法により透明導電膜を成膜する。この透明導電膜は、弱酸（有機酸など）によるエッチングにより残渣等の発生がほとんどない。

【選択図】 図 1



特願 2 0 0 4 - 1 0 5 5 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 8 3 6 4 6]

1. 変更新月日 1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名 出光興産株式会社